

水質および低質中塩素化芳香族炭素化水素の超音波分解・除去

著者	林 直人, 梁 君, 調枝 浩実, 葛西 栄輝
雑誌名	東北大学多元物質科学研究所素材工学研究彙報
巻	64
号	1/2
ページ	20-30
発行年	2009-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/48487

水質および底質中塩素化芳香族炭化水素の超音波分解・除去

林 直人^{*1}, 梁 君^{*2}, 調枝浩実^{*3}, 葛西栄輝^{*1}

Ultrasonic Degradation of Chlorinated Aromatic Hydrocarbons in Water and Sediment

BY NAOHITO HAYASHI, JUN LIANG, HIROMI CHOSHI AND EIKI KASAI

In order to degrade and detoxify chlorinated aromatic hydrocarbons in water and sediment, the treatment process mainly using ultrasonic irradiation has been developed. For degradation of 4-chlorophenol (4-CP) and 1,2-dichlorobenzene (1,2-DB) in aqueous solution, the experiments of ultrasonic irradiation and its combination with Fenton reaction were executed. The results showed that 1,2-DB was degraded almost completely by ultrasonic irradiation only due to its hydrophobic behavior. Considerably high degradation efficiency of 1,2-DB was obtained in the case of combination with Fenton reaction. On the other hand, degradation ratio of hexachlorobenzene (HCB), one of persistent organic pollutants (POPs), absorbed on the model sediment particles could not be high, i.e., less than 50% even by the combination with Fenton reaction. This is because sediment particles were flocculated in acid region and 75% of degraded HCB were attributed to the reaction with OH radicals transported from the cavitation bubbles to the bulk solution. The results of the desorption experiments using a surfactant (TX-100) show that the desorption rate can be increased significantly by applying ultrasonic irradiation with low frequency. However, such effect is limited by the desorption equilibrium.

(Received December 16th, 2008)

Keywords: *ultrasound, chlorinated aromatic hydrocarbons, persistent organic pollutants (POPs), sediment, degradation, desorption, surfactant*

1 はじめに

2004年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が発効したこともあり、dioxins, PCB (polychlorinated biphenyl), hexachlorobenzene といった残留性有機汚染物質 (persistent organic pollutants, POPs) の除去・無害化プロセスの開発が注目されている。POPs や関連する塩素化芳香族炭化水素には農薬や殺虫剤、絶縁油など意図的に作られるものと、化学合成や焼却など高温プロセスにおいて非意図的に生成されるものがあり、水質に溶け込んで移動したり、揮発して汚染を拡大したりする。また生物濃縮性が高く、生分解性が低いという性質から、食物連鎖により高等生物に濃縮されたり、広い範囲で底質や土壌など固体表面に高濃度に吸着されることが分かっている。人の健康や生態系に対しては、発ガン性、神経障害、免疫毒性、ホルモン異常、催奇形性などのおそれがあるといわれている [1]。特に河川や港湾、湖沼の水質や底質の汚染は、魚介類を通した人間の摂取の可能性を増加するため、その浄化プロセス開発は極めて重要である。

POPs を含む塩素化芳香族炭化水素の無害化プロセスには、 O_3 や H_2O_2 、超臨界水、亜臨界水など酸化剤による酸化分解、超音波や紫外線の照射、光触媒反応などによって生じる OH ラジカル ($OH\cdot$) など活性酸素種による酸化分解といったプロセスが提案され、促進酸化法 (advanced oxidation processes, AOPs) と呼ばれている [2]。ただし、それらの単独プロセスでは分解効率が不十分である場合が多いため、いくつかの組み合わせプロセスによる高速化・高分解性を目指して研究が行われている [3]。

以上の背景より、塩素化芳香族炭化水素の効率的な無害化プロセスの開発は急務であり、著者らは化学薬品を使用しないという特長をもつ超音波反応を主体とした、水質中および底質中塩素化芳香族炭

^{*1} 東北大学多元物質科学研究所

^{*2} 東北大学大学院環境科学研究科 (現・北京科技大学)

^{*3} 東北大学大学院環境科学研究科 (現・住友金属工業)

化水素の高効率な分解無害化プロセスの開発を行ってきた。本報では、典型的な塩素化芳香族炭化水素の中で親水性である 4-chlorophenol (4-CP), および疎水性である 1,2-dichlorobenzene (1,2-DB) の水溶液を対象とした場合, ならびに POPs の 1 つである hexachlorobenzene (HCB) を吸着させたモデル底質粒子を対象とした場合に, 超音波分解・除去プロセスを検討した結果を報告する。

2 超音波反応の原理

一般に 20kHz 以上の周波数をもつ音波を超音波といい, 通常, その発生には圧電素子が用いられる。圧電素子は電圧をかけることにより形状が変化する物質であり(圧電効果), 交流電圧を印加することにより振動して超音波が発生する [4,5]。超音波発生に用いられる圧電体には BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 などが挙げられるが, その中でも主に使用されているのは PZT と呼ばれる PbTiO_3 と PbZrO_3 との混晶 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$) である [6]。

超音波を液体に照射し, ある一点に着目すると, 照射方向に圧縮する力と膨張する力が繰り返し働く。膨張時に液体にかかる圧力が蒸気圧を下回ると液体が蒸気となり, 微小な気泡(キャビティ)が発生する。この現象をキャビテーションという。キャビティは発生後も超音波により膨張と収縮を繰り返しながら成長し, 照射超音波に共振する大きさに達すると力学的に不安定となり, 急激に(数 ns オーダー)で収縮する (Fig.1) [7]。単純にキャビティの圧縮過程が断熱的に進む

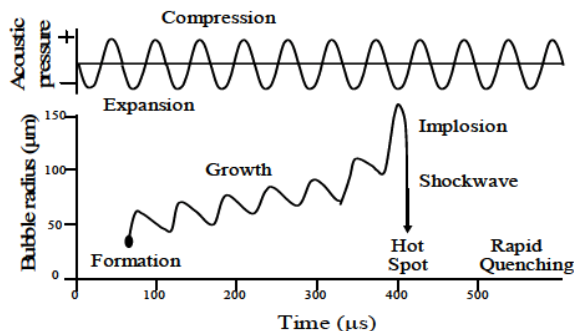


Fig.1 Behavior of a cavitation bubble in liquid irradiated with ultrasound [7].

と仮定すれば, キャビティが最小になる瞬間には 5000K 以上, 1000atm 以上の局所超高温・超高压の反応場が発生していることになる。この反応場をホットスポットと呼び, キャビティ内に揮発していた水蒸気および揮発性物質と, キャビティ界面に濃縮していた疎水性物質が熱分解される。水蒸気の熱分解により生成した $\text{OH}\cdot$ や, $\text{OH}\cdot$ 同士が結合した H_2O_2 は, 界面およびバルク液相にて, 親水性物質など周囲の物質と無差別に酸化反応を引き起こす。これが超音波反応の化学的作用(ソノケミストリー)である。その他, 超音波により膨張と収縮を繰り返す微小キャビティには強力な流体力学的な圧力が発生し, またキャビティの圧壊によって衝撃波やマイクロジェット流 (100 m/s 以上) が発生する。これらはミクロ的な物質移動促進効果を与え, 超音波反応の物理的作用と呼ばれる [8]。

超音波反応による局所超高温・超高压反応場は, バルク液相においてほぼ常温・常圧で発生するため, 反応を制御利用することができれば, 様々な用途において極めて省エネルギーかつ安全な反応プロセスを構築することが可能である。また通常, 超音波利用プロセスは化学薬品を必要としない。したがって超音波反応は, 環境汚染物質の有効な分解処理原理として期待されているが, その他の AOPs と同様, 超音波反応単独では反応速度が不十分であることが多いため, 例えば光触媒反応との組み合わせ(ソノフォトカタリシス)による複合効果を狙った研究・開発が進められている [9,10]。

3 水質中 4-CP および 1,2-DB の分解実験

3.1 実験装置

水溶液中の 4-CP および 1,2-DB の超音波分解実験を行うため, Fig.2 に示す回分式実験装置を作製した。反応容器はガラス製で内径 120 mm, 高さ 150 mm であり, 底部より超音波を照射するため,

超音波振動子の Ti 製振動板が容器底面となるよう直接接続されている。容器のフタはテフロン製であり、サンプリングポートが設けられている。試料温度を 20℃ に保つため、ガラス製のドーナツ型冷却水循環容器を挿入した。超音波振動子には周波数可変の超音波発振器(KAIJO 製, TA-4201)が接続され、最大出力 200W の範囲において 28, 50, 100, 176, 777kHz の超音波を照射することが可能である。

3.2 実験方法

4-CP または 1,2-DB 試薬（共に和光純薬工業製）に蒸留水を混合し、濃度 100 mg/L の水溶液 500 mL を作製した（初期 pH=5.6）。試料を反応容器に入れ、所定の周波数にて超音波照射を開始した。所定の時間間隔でサンプリングポートより 5 mL 採取し、残留している 4-CP または 1,2-DB の濃度をガスクロマトグラフ - 質量分析計（GC-MS）（Varian 製, Saturn 2200）を用いて定量し、分解率を算出した。水溶液からの抽出の際、4-CP に対しては固相抽出カートリッジ（Waters 製, Orasis HLB Plus）を通してトラップし、ジクロロメタンで溶出後、N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) (GL Science 製) を加えて水酸基をトリメチルシリル化 (TMS 化) した [11]。1,2-DB に対しては、ヘキサンにて振とう抽出を行った [12]。

まず超音波周波数の影響を調べるため、周波数を 28, 50, 100, 176, 777 kHz に変えて分解実験を行った。その際の超音波入力エネルギーを一致させるため、カロリーメトリ法 [13] に基づき、超音波照射による試料温度上昇より実際の入力エネルギーを計算し、それが全ての条件において 50W となるよう発振器の出力をコントロールした。

超音波分解を促進するため、超音波周波数 176kHz、出力 200W の条件にて、AOPs の 1 つである Fenton 反応 ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ による $\text{OH}\cdot$ 生成反応) を併用した分解実験を行った。 H_2O_2 濃度を 100mg/L とし、 Fe^{2+} 供給源として鉄鋼プロセス廃棄物の有効利用を想定し、Fe 粉末試薬（和光純薬工業製、平均粒径 $6.0\mu\text{m}$ ）またはミルスケール粉末（平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ ）転炉スラグ粉末（平均粒径 $8.4\mu\text{m}$ ）、ミルスケール粉末（平均粒径 $4.8\mu\text{m}$ ）を 1.0g/L となるよう加えた。使用したミルスケールおよび転炉スラグの化学組成を Table 1 に示す。また、初期 pH の影響も調べた。

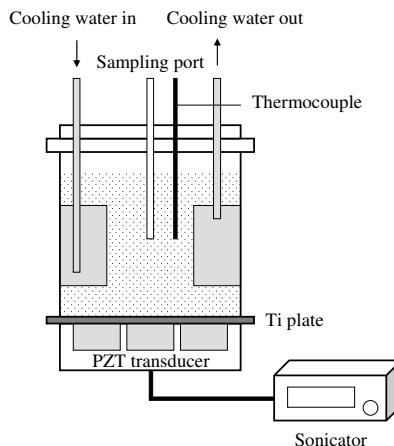


Fig.2 Schematic drawing of experimental apparatus.

Table 1 Chemical composition of mill scale and BOF slag (mass%)

	T-Fe	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	FeO	M-Fe
Mill scale	75.6	0.56	0.44	0.17	0.05	-	-	62.57	9.22
BOF slag	13.83	12.35	40.53	3.73	04.61	3.37	5.11	-	-

3.3 実験結果と考察

3.3.1 超音波周波数の影響

Fig.3 に 4-CP の初期濃度 C_0 (100mg/L) に対する残留濃度 C の割合の時間変化を示す。 $C_0/C \times 100(\%)$ を分解率と定義した。超音波入力エネルギーは 50W で一定とし、初期 pH は 5.6 とした。図より高周波となるほど分解速度が大きかった。これは液体中に溶けた化学物質の分解には、

キャビティ圧壊に伴う衝撃波やマイクロジェットによる物理的な破壊・せん断効果よりも、ホットスポット内熱分解や生成 $\text{OH}\cdot$ による酸化分解といった化学的作用の影響が大きいためである。したがって以降の実験は、超音波周波数を 176kHz に設定して行った。なお、ソノケミカル効果と呼ばれる化学的作用の支配域は 200 ~ 600kHz といわれている [8]。

Fig.4 に、周波数 176kHz の超音波による 4-CP および 1,2-DB の分解率の変化を示した。疎水性物質（水への溶解度 0.16g/L(20℃)）である 1,2-DB の方が分解速度が大きかった。これは疎水性物質はキャビティが発生した後キャビティ内に徐々に揮発しているため、圧壊時の熱分解を受ける量が多くなるためである。それに加え、疎水性物質はキャビティ界面における濃度が高くなるため、水の熱分解により生成した $\text{OH}\cdot$ の移動距離が短いうちに酸化分解を受ける。逆に親水性物質（水への溶解度 3.6g/L(20℃)）である 4-CP の場合は、キャビティ内揮発量および界面濃度が小さく、バルク濃度が高いことにより、主にバルクまで移動した $\text{OH}\cdot$ と反応し、分解速度が小さくなると考えられる。

Fig.5 に超音波周波数 176kHz, 出力 200W の条件にて、4-CP の超音波分解を行った際の、試料中濃度の時間変化と、イオンクロマトグラフ（島津製作所製, LC10）によって定量した試料中の Cl^- 濃

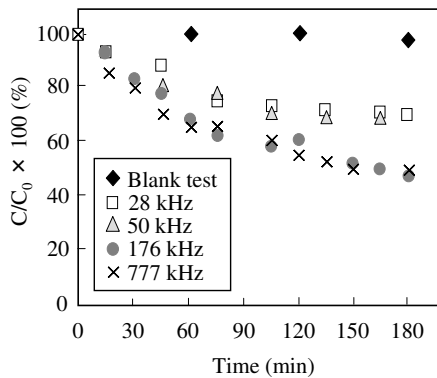


Fig.3 Effect of ultrasonic frequency on 4-CP degradation.

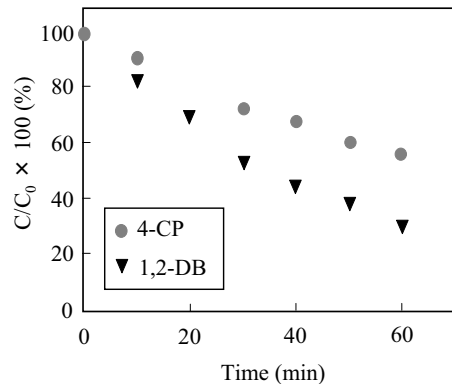


Fig.4 Comparison of 4-CP and 1,2-DB degradation.

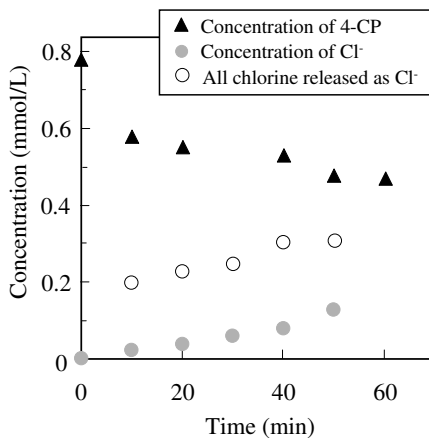


Fig.5 Time variation of 4-CP and Cl^- concentration.

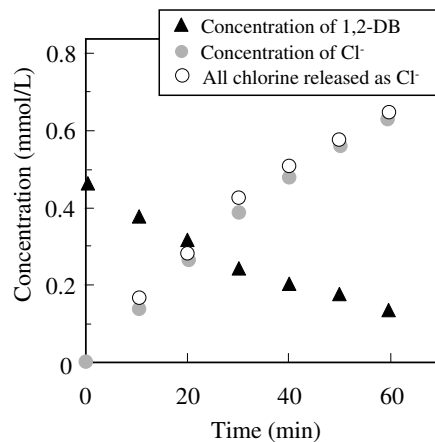


Fig.6 Time variation of 1,2-DB and Cl^- concentration.

度を示した．Fig.6 には 1,2-DB の場合を示した．図中の白抜きの丸 (○) は，分解した 4-CP または 1,2-DB 中の全ての Cl より，完全分解により HCl が生成したと仮定した場合の Cl⁻ 濃度を表す．図より明らかなように，減少した 1,2-DB 中の Cl がほぼ全量 Cl⁻ に変化しており，1,2-DB の完全分解が進行していることが分かった．したがって 1,2-DB のような疎水性の塩素化芳香族炭化水素の無害化のために，超音波分解は非常に有効であるといえる．

一方，4-CP の方は生成した Cl⁻ 量が少なく，減少した分は 1,4-chlorocatechol, hydroquinone など OH[·] に起因するフェノール基が結合した中間生成物 [14] として，試料中に存在していると考えられる．

3.3.2 Fenton 反応併用の影響

超音波反応と Fenton 反応を併用するため，Fe²⁺ 供給源として Fe 粉末試薬または転炉スラグ粉末，ミルスケール粉末を 1.0g/L となるよう添加し，初期 pH を 3.0 または 5.6 とした時の，4-CP 分解率の時間変化を Fig.7 に示す．Fig.8 には，初期 pH=2.0 の時の 1,2-DB 分解率の変化を示した．なお H₂O₂ 濃度は共に 100mg/L とした．

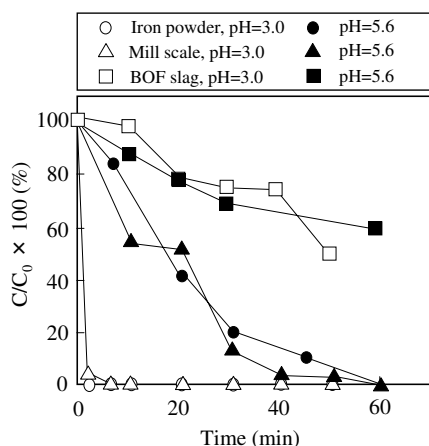


Fig.7 Effect of Fe²⁺ source and initial pH on 4-CP degradation.

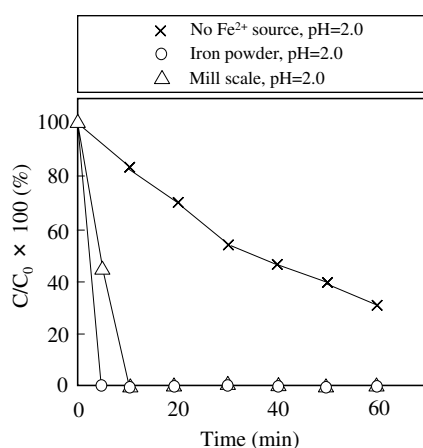


Fig.8 Effect of Fe²⁺ source on 1,2-DB degradation.

Fig.7 より，Fe²⁺ 源として Fe 粉末およびミルスケール粉末を用い，初期 pH が 3.0 の場合に，3min 以内に 4-CP 分解率 100% を達成できたことが分かる．pH=5.6 の時にも 100% 分解したが，約 60min 要した．これは Fig.9 で示すように，酸性が強いと Fe イオン (Fe²⁺ と Fe³⁺ の和) の溶出量が大きかったためであるといえる．Fenton 反応により生成した OH[·] の反応速度は極めて大きいいため，Fe の溶出速度が律速段階となったと考えられる．pH=5.6 の時には処理時間が数十倍になったが，処理後試料の中和や過剰に溶出した Fe イオンの除去といった 2 次処理が必要なくなるため，総合的に判断して初期 pH を決定すべきである．

転炉スラグ粉末を使用した場合には，初期 pH の値にかかわらず分解速度が小さかった．これは転炉スラグに含まれる CaO (40.53%) が試料中に溶解し，pH が 10 程度まで上昇したことが原因である．Fenton

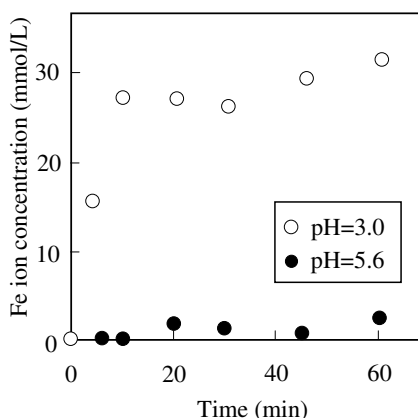


Fig.9 Time variation of dissolved Fe ion concentration.

反応が最も効率的に作用する pH は 3 ～ 4.5 の範囲であると分かっている [15] . また相対的に含有 Fe 量が少なかったこと (ミルスケール 75.6% , 転炉スラグ 13.83%) も理由と考えられる .

Fig.8 より , 1,2-DB の分解に対しても 4-CP の場合と同様 , Fe 粉末およびミルスケール粉末により , 分解率 100% を速やかに達成することができた . なお Fig.8 には Fe^{2+} 供給源がない場合も示しており , Fenton 反応を併用することによる分解の高効率化が顕著であることが分かる .

4 底質中 HCB の分解実験

4.1 実験装置

モデル底質試料に吸着させた HCB を超音波分解するため , 3.1 にて作製した実験装置と同じものを使用して実験を行った . ただし , 超音波照射によって引き起こされる音響流れのみでは底質粒子の攪拌が不十分であるため , 中央にインペラを挿入し , 十分攪拌されることが確認できた 250rpm の回転速度にて機械攪拌を行いながら実験を行った .

4.2 実験試料

底質試料として , SiO_2 試薬 (和光純薬工業製 , 平均粒径 $28\mu\text{m}$) およびセルロース試薬 (Sigma-Aldrich 製 , 平均粒径 $20\mu\text{m}$) 粒子に HCB 試薬 (和光純薬工業製) を吸着させたモデル底質試料を作製した . SiO_2 は底質中の典型的な無機成分 , セルロースは有機成分であり , また HCB 汚染底質の実例において有機物の割合が約 20% であったこと [16] を考慮し , SiO_2 : セルロース = 4 : 1 の質量比で混合した . HCB の混合粒子に対する初期濃度は , GC-MS によるヘキサン溶液中 HCB の分析限界と考えられる $0.05\mu\text{g}/\text{mL}$ に着目し , これを実験による分解や誤差などを考慮して 50 倍し , 更に抽出に必要となる底質量も考慮して 25ppm とした . HCB は常温で固体であるため , まず所定量をヘキサンに溶かし , 粒子と混合した後 , 常温でヘキサンのみ揮発させることによって試料を得た .

4.3 実験方法

反応容器に HCB 吸着済のモデル底質粒子を所定量と蒸留水 500mL を入れ , 水溶液中 4-CP および 1,2-DB の超音波分解時に使用した周波数と同じ 176kHz の超音波を , 底部より出力 200W にて 1h 照射した . 初期 pH は 5.6 であり , 機械攪拌を回転速度 250rpm にて同時に開始した . 実験終了後 , 底質粒子を吸引ろ過し , デシケータ内で常温で 1 日乾燥後 [17] , 高速溶媒抽出装置 (日本ダイオネクス製 , ASE-100) を用いて残留 HCB をヘキサン中に抽出した . GC-MS を用いてヘキサン中の HCB 濃度を定量し , 初期濃度との比を取って分解率を算出した .

初めに底質量の与える影響を調べるため , 10, 20, 50g に変えて超音波分解実験を行った . その際分解率と共に , 実際に分解された HCB 量も計算した .

分解率の向上を図るため , 水溶液中 4-CP および 1,2-DB の分解に非常に効果的であった , Fenton 反応との併用による分解実験を行った . 底質量を 20g とし , Fe^{2+} 供給源として $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が $20\text{mg}/\text{L}$, または Fe 試薬粉末が $1.0\text{g}/\text{L}$ となるよう添加した . H_2O_2 濃度は $100\text{mg}/\text{L}$ とし , 初期 pH の値を 3.0 または 5.6 に変えて影響を調べた .

4.4 実験結果と考察

4.4.1 モデル底質量の影響

Fig.10 に , 底質量 10, 20, 50g の時の超音波照射 1h による底質中 HCB の分解率を示す . また分解した HCB 量も合わせて示した . 図より分かるように , 底質量に対して分解率は余り変化せず ,

40～47%であった．したがって底質量が 50g の時の分解量が最も大きく、約 500 μ g の HCB を分解することができた．これは超音波照射によって発生する局所超高温・超高压反応場が反応容器全体に分布していることから、底質量が多ければ粒子が反応場および発生した OH \cdot 等と遭遇する確率が高くなるためと考えられる．このような傾向は超音波分解処理の大きな特長であり、例えば 176kHz の超音波照射により定常波が形成されると、腹の位置である約 4mm 間隔でキャビティが発生する．さらに、液体中は超音波振動の減衰が小さく、振動子から遠く離れた位置でも分解反応を起こすことが可能である．

底質量が 20g の場合に、OH \cdot 捕捉剤として知られている 2-methyl-2-propanol(t-BuOH) [18] を 10 または 100mmol/L となるよう加えた時の分解率を Fig.11 に示す．t-BuOH を加えた場合に分解率が 10% まで減少したため、分解作用の約 75% は OH \cdot によるもの、残りの約 25% はホットスポットでの熱分解によるものと予想される．HCB の溶解度は極めて低く (5×10^{-7} mg/L(20 $^{\circ}$ C))、ほぼ全量が粒子表面に吸着しているため、生成した OH \cdot が粒子表面まで移動することによって分解の多くが達成されと考えられる．したがって更なる分解の促進のためには、寿命が短く、再結合によって消費されやすい OH \cdot の移動距離を極力減らすため、HCB 分子を粒子表面からバルク水相に移動させ、OH \cdot との接触確率を向上させることが重要と考えられる．

t-BuOH 濃度の影響は特に見られなかったが、これは 10mmol/L が OH \cdot 捕捉のために十分な濃度であったためであろう．

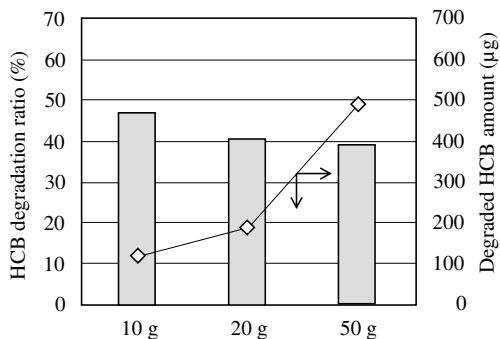


Fig.10 Effect of the charged amount of sediment on HCB degradation.

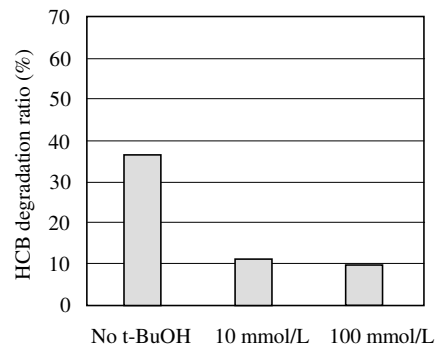


Fig.11 Effect of t-BuOH addition on HCB degradation.

4.4.2 Fenton 反応併用の影響

Fig.12 に Fenton 反応を併用した場合の結果を示す．左から併用なし、Fe $^{2+}$ 源として FeSO $_4 \cdot 7$ H $_2$ O (和光純薬工業製) を使用した場合、Fe 粉末試薬 (3.2 で使用したものと同一) を使用した場合である．また初期 pH を 3.0 または 5.6 とした結果も示した．図から明らかなように、Fe 粉末使用時に分解率が 52% まで向上したが、Fig.7 および Fig.8 で示した水溶液中 4-CP および 1,2-DB 分解時と異なり、当初の期待よりも分解が進まなかった．初期 pH は Fenton 反応に適している 3.0 の場合の方が逆に分解効率が悪く、これは酸性下では SiO $_2$ 粒子のゼータ電位がゼロ付近となり、粒子同士の凝集が起こってしまったことが原因である．Fig.13 は Leong [19] によって得られた、SiO $_2$ 懸濁スラリー (SiO $_2$ 濃度 0.5vol%) 中 SiO $_2$ 粒子のゼータ電位に与える pH および添加 Cu $^{2+}$ 濃度の影響を表す結果であり、SiO $_2$ 粒子のみの場合でも酸性領域ではゼータ電位がゼロに近い．底質の凝集は実際に観察された．pH が 5.6 の時には凝集が殆ど起こらず、Fenton 反応により増加した OH \cdot により分解率が多少増加したと考えられる．したがって Fenton 反応をそのまま併用するよりも、前述したようにまずは HCB を底質粒子から脱着し、バルク水相に移動させた上での併用による分解促進を図る方が効果的である．

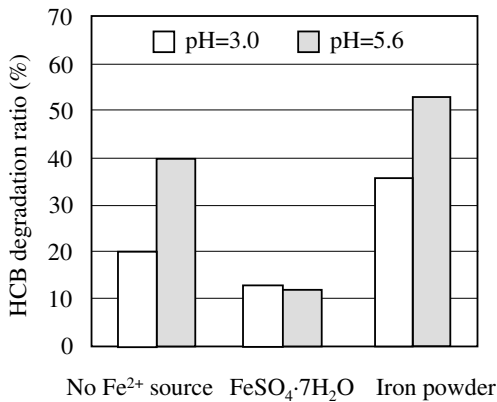


Fig.12 Effect of combination with Fenton reaction on HCB degradation.

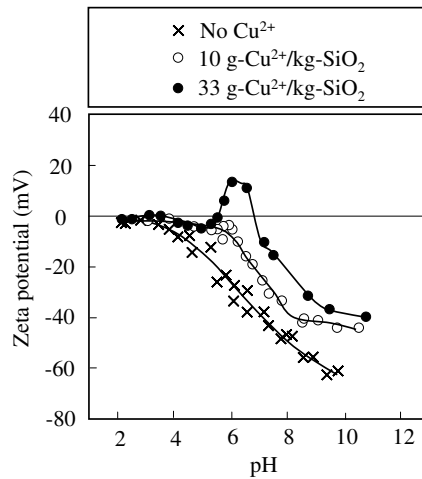


Fig.13 Effect of Cu²⁺ concentration on the zeta potential-pH curves for 0.5vol% SiO₂ dispersions [19].

Fe²⁺ 源として FeSO₄·7H₂O を用いた場合には分解率が約 10% と非常に低く、これは一気に発生した OH[·] の多くが再結合してしまったことと、添加された Fe²⁺ により底質粒子のゼータ電位がゼロ付近になる pH の範囲が広がったためと考えられる。後者については Fig.13 の Cu²⁺ 添加の例から推察される。

5 底質中 HCB の脱着促進実験

底質中 HCB の超音波分解実験の結果を踏まえ、粒子表面に吸着した HCB の脱着促進を目指した実験を行った。脱着方法として、界面活性剤を添加し HCB 分子に吸着させ、バルク水相に脱離させるプロセスを検討した。バルク水相に移動した後は、超音波照射と Fenton 反応の併用などにより短時間に完全分解できる可能性がある。界面活性剤を用いて汚染物質の除去を試みるという研究は土壌に対して比較的多く行われており、その中で TRITON X-100 (Polyoxyethylene(10) octylphenyl ether, TX-100) という非イオン性界面活性剤がよく用いられている [20]。そこで本研究でも TX-100 を添加することによる脱着促進効果を調べた。

5.1 実験装置と方法

実験はピーカーにモデル底質 20g(HCB 濃度 25ppm)、蒸留水 500mL、所定量の TX-100 (和光純薬工業製) を入れ、回転速度 250rpm にて機械撹拌することにより行った。また、脱着速度向上のためにピーカーを超音波洗浄機 (日本エマソン製, BRASONIC ULTRASONIC CLEANER 5210) の中に設置し、周波数 47kHz、出力 140W の超音波照射を併用した。47kHz は比較的低周波数であるため、キャビティ圧壊時に発生するマイクロジェットや衝撃波などによる物理的な作用が大きいと考えられ、特に底質粒子表面ミクロ領域での HCB や TX-100 の吸脱着現象の高速化に寄与すると期待される。

まずは TX-100 濃度の影響を調査するため、処理時間を 30min に固定して 20 ~ 10000mg/L の濃度で脱着実験を行った。初期 pH は 5.6 とし、超音波照射有無の 2 通り行った。処理後は 4.3 で述べ

た方法と同様にろ過・乾燥後、ヘキサンにより抽出し、GC-MS を用いて底質残留 HCB 濃度を定量した。HCB の分解は殆ど起こっていないと考え、初期濃度との比をとって脱着率とした。

次に TX-100 濃度を 1000mg/L とした上で、処理時間の影響を調べた。

5.2 実験結果と考察

Fig.14 に脱着処理を 30min 行った時の、HCB 脱着率に与える TX-100 濃度の影響を示した。超音波照射の有無にかかわらず、TX-100 濃度が増加すると 1000mg/L 程度までは脱着率が増加し、その後はほぼ一定値となることが分かった。これは TX-100 の臨界ミセル濃度 (critical micelle concentration, CMC) によるものと考えられる。TX-100 の水溶液中 CMC の理論値は 125mg/L 程度 [21] であるが、ミセルは界面活性剤が気液界面や固液界面に吸着して初めて形成されるため、1000 mg/L は底質粒子表面への吸着量を含んでいる。また、CMC 未満でも脱着率が上昇しているのは、一部の少量の TX-100 分子が水中でモノマーとして存在し、機械撹拌および超音波照射により脱着した HCB 分子と結合することにより、底質粒子への再吸着を防いだためと考えられる。1000mg/L 以上の濃度で除去率が向上しなかったが、これは HCB の吸脱着が平衡した、あるいは HCB 脱着速度が小さく、30min の処理では不十分であったことが原因として挙げられる。

超音波照射を併用すると HCB 脱着率が約 47%、しない場合で約 27% まで達し、超音波照射による粒子表面付近での物質移動の促進が効果的であったといえる。ただし、後者の場合に HCB 分子の吸脱着現象が平衡状態に至っていたと仮定すると、超音波照射による脱着率増加の説明が困難である。これは後述するように、脱着平衡に至る前の段階であったことが分かった。

Fig.15 に TX-100 濃度を 1000mg/L とし、処理時間を変えた結果を示す。超音波照射を併用した場合には 30min でほぼ一定の脱着率に達し、脱着平衡に至ったことを示すが、機械撹拌のみの場合には約 12 倍の 600min かった。したがって界面活性剤による脱着速度の大幅向上のために、低周波数の超音波照射が非常に効果的であることが分かった。

界面活性剤を添加して機械撹拌に超音波照射を併用した場合、HCB の脱着速度は向上するが、脱着が平衡した時の底質粒子および溶液における濃度比 (平衡定数) は変化せず、脱着率は向上しない。したがって平衡に至った後に溶液のみを除去し、新たに界面活性剤を加えた溶液と底質を混合して超音波照射を行えば、再び脱着平衡に至るまで脱着が進行する。本実験条件では処理 1 回 (30min) につき約 47% 脱着するため、繰り返して処理することにより、総合的な脱着率 $R_d[\%]$ を次式のように

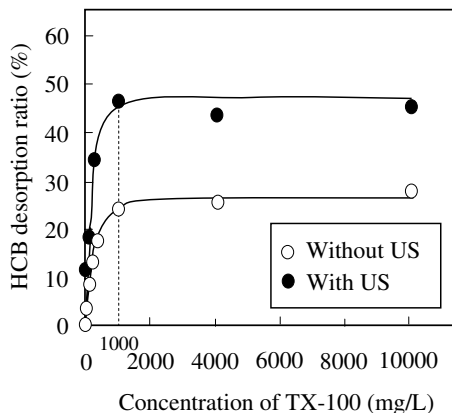


Fig.14 Effect of TX-100 concentration and ultrasonic irradiation on HCB desorption ratio.

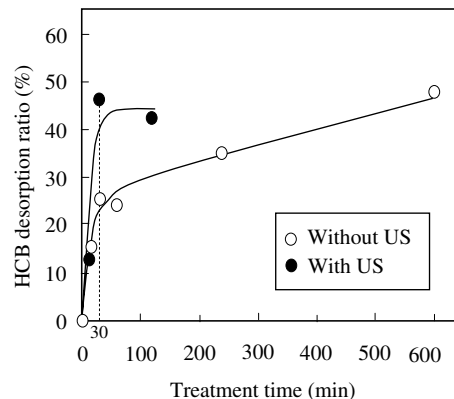


Fig.15 Effect of treatment time and ultrasonic irradiation on HCB desorption ratio.

予測することができる。

$$R_d = \{1 - (1 - 0.47)^n\} \times 100 \quad (1)$$

ここで n は繰り返し処理回数である。この式によれば, 11 回の繰り返し処理によって総合脱着率が 99.9% を超える。土壌や底質からの必要な除去率は初期汚染濃度に依存するが, 繰り返し処理回数を減らすために, 1 回当たりに到達する脱着率の向上が今後の重要な課題である。その方法として, 例えば処理温度の上昇や, 他の界面活性剤 (dodecylbenzenesulfonic acid sodium salt(SDBS) など) との併用 [22] による脱着促進などが有力な方法として挙げられる。

6 まとめ

水質および底質中塩素化芳香族炭化水素の分解無害化を目的として, 主として超音波照射を利用した分解プロセスの妥当性を実験的に検証した。典型的な塩素化芳香族炭化水素である水質中 4-chlorophenol(4-CP), 1,2-dichlorobenzene(1,2-DB) の超音波分解を行った結果, 超音波周波数は 176kHz 程度が最適であり, 後者は疎水性であるためほぼ完全分解されることが分かった。分解速度および分解率の向上を目指して Fe やミルスケールの粉末を利用した Fenton 反応との併用操作を提案し, 著しい分解効率の改善効果を得た。

次いで, 残留性有機汚染物質の 1 つである hexachlorobenzene(HCB) を吸着させたモデル底質の超音波分解実験を行った。底質質量が多いほど分解量が増加したが, 最大分解率は 50% 程度に留まる。Fenton 反応との併用を検討した結果, 酸性条件下では SiO_2 粒子の凝集等による分解の阻害が観察された。 $\text{OH}\cdot$ 捕捉剤である $t\text{-BuOH}$ を添加した結果より, HCB 分解量の約 75% は周囲に発生した $\text{OH}\cdot$ との反応に起因すると推測される。 $\text{OH}\cdot$ の寿命は短く, 底質粒子表面の HCB に到達する前に多くが再結合などにより消費されてしまうことから, 更なる分解効率の向上には, 脱着により HCB を予めバルク水相へ移動させ, $\text{OH}\cdot$ との接触確率を高めることが重要と考えた。

底質粒子からの HCB の脱着を促進するため, 界面活性剤 TX-100 を添加し, 機械攪拌および低周波超音波の照射を行ったところ, 後者の場合に脱着速度の大幅な改善が見られた。脱着平衡状態における脱着率として約 47% が得られた。繰り返し処理により総合的な脱着率は向上するものの, 更なる脱着率の向上が今後課題である。

文献

- [1] 環境省編, POPs (残留性有機汚染物質), (2004), 2. 環境省
- [2] 森山信行: 化学と工業, **66** (2002), 15.
- [3] Y.G. Adewuyi: Environmental Science and Technology, **39** (2005), 3409.
- [4] 藤森聰雄: やさしい超音波の応用, (2004), 26. 秋葉出版
- [5] 城戸健一, 曽根敏夫: 基礎音響工学, (1990), 143. コロナ社
- [6] ニューケラスシリーズ編集委員会編: 圧電セラミックスの応用, (1989), 184. 学献社
- [7] K.S. Suslick: Encyclopaedia Britannica, 2nd ed., I, edited by G.B. Frank, (1994), 138, Britannica Press.
- [8] 香田忍: 化学と工業, **58** (2004), 811.
- [9] Y.G. Adewuyi: Environmental Science and Technology, **39** (2005), 8557.
- [10] P.R. Gogate and A.B. Pandit, AIChE Journal, **50** (2004), 1051.
- [11] 環境庁編: 化学物質分析法開発調査報告書, (1996), 3. 環境庁
- [12] 環境庁編: 要調査項目等調査マニュアル, (2000), 36. 環境庁

- [13] S. Koda: Ultrasonics Sonochemistry, **10** (2003), 149.
- [14] C. Petrier, Y. Jiang and M.F. Lamy, Environmental Science and Technology, **32** (1998), 1316.
- [15] 須藤雅夫, 笹瀬光久, 米林太久実, 小出耕造: 化学工学論文集, **11** (1985), 70.
- [16] 国土交通省編: 港湾における底質ダイオキシン類分解無害化処理技術データブック, (2005), 12. 国土交通省
- [17] N. Hayashi, J. Liang, H. Choshi and E. Kasai: Proceedings of the 11th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering (APCChE2006), (2006), Paper ID 69.
- [18] 前田泰明: Petrothech, **25** (2002), 429.
- [19] Y.K. Leong: Journal of Colloid and Interface Science, **292** (2005), 557.
- [20] J.C. Mata-Sandoval, J. Karns and A. Torrents: Environmental Science and Technology, **36** (2002), 4669.
- [21] 和田洋: 産業機械, **626** (2002), 9.
- [22] K. Yang, L. Zhu and B. Xing: Environmental Science and Technology, **40** (2006), 4274.